

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008456539 **Image available**
WPI Acc No: 1990-343539/199046
XRAM Acc No: C90-148943
XRPX Acc No: N90-262696

High energy, high power lithium storage batteries - in which amorphous cathode improves recharge cycling and performance

Patent Assignee: CONSIGLIO NAZ DELLE RICERCHE (CNDR)

Inventor: PISTOIA G

Number of Countries: 016 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 397608	A	19901114	EP 90830142	A	19900404	199046 B
CA 2014438	A	19901012				199101
JP 3062464	A	19910318	JP 9097438	A	19900412	199117
<i>con</i> <u>US 5039582</u>	A	19910813	US 90507788	A	19900412	199135
IT 1231750	B	19911221	IT 8947840	A	19890412	199238
EP 397608	B1	19940720	EP 90830142	A	19900404	199428
DE 69010763	E	19940825	DE 610763	A	19900404	199433
			EP 90830142	A	19900404	
ES 2060999	T3	19941201	EP 90830142	A	19900404	199504

Priority Applications (No Type Date): IT 8947840 A 19890412
Cited Patents: 7.Jnl.Ref; A3...9110; EP 159937; FR 2616013; JP 61259455;

NoSR.Pub

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 397608	A				
					Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB GR LI LU NL SE
EP 397608	B1	E	11	H01M-004/48	
					Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB GR LI LU NL SE
DE 69010763	E			H01M-004/48	Based on patent EP 397608
ES 2060999	T3			H01M-004/48	Based on patent EP 397608
IT 1231750	B			H01M-000/00	

Abstract (Basic): EP 397608 A

A lithium storage battery consists of a lithium or lithium alloy anode, an organic solvent and lithium salt electrolytic soln. or lithium salt and polymer complex solid electrolyte and a cathode of LiV3O8 in amorphous form.

Pref. the amorphous LiV3O8 is prepd. at room temp. from aq. LiOH with V2O5 in ratio 2/3; the cathode may contain conductive additives such as graphite or binding additives such as Teflon or polypropylene; the lithium is alloyed with Al, Cd, Sn, Pb, Cr, Bi or Mn; the lithium salt may be LiClO4, LiAsF6, LiBF4 or LiCF3SO3; the organic solvents are propylene carbonate, ethylene carbonate, dimethoxyethane, methylformate, tetrahydrofuran, 2-methyl-tetrahydrofuran or sulpholane; and the polymer is polyethylene oxide, polypropylene oxide or mixts..

ADVANTAGE - High specific capacity and specific energy values are obtd. using an amorphous LiV3O8 cathode, e.g., 400 Ah/kg and 1032 Wh/kg respectively. Storage batteries according to the invention withstand a higher number of recharge cycles. (9pp Dwg.No.1/4)

Abstract (Equivalent): EP 397608 B

A high energy, high power lithium storage battery comprising an anode of lithium or of a lithium alloy with one or more metals, a non aqueous electrolytic solution contg. a lithium salt in one or more organic solvents, or a solid electrolyte consisting of a lithium salt/polymeric material complex, and a cathode based on a lithiumvanadium oxide corresponding to the nominal stoichiometric formula LiV3O8, characterised in that said oxide is completely amorphous.

Dwg.0/4

Abstract (Equivalent): US 5039582 A

High energy, high power Li storage battery comprises an Li (alloy) anode, a non-aq. electrolytic soln. contg. LiClO4, LiAsF6, LiBF4, or LiCF3 SO3 in one or more organic solvents e.g. THF, 2-methyl-THF

sulphonate, etc. or a solid electrolyte consisting of an Li salt/polymeric material complex, and a cathode based on an amorphous Li-V oxide corresp. to the stoichiometric formula LiV_{308} prepd. by reaction of LiOH with V_2O_5 at room temp. The anode is pref. an alloy with Al, Cd, Sn, Pb, Bi, Cr or Mg. The polymer is polyethylene oxide or polypropylene oxide. ADVANTAGE - Obtainable by means of a simple and economic process. Other advantages include as no breaking of the larger particles occurs following the intercalation/disintegration cycles, therefore no contact losses occur. (II) better contact is obtd. between active material and the conductive additive so that it is possible to apply very high currents and (III) electrolyte can reach into the innermost layers of the cathode therefore reducing polarisation phenomena.

(8pp)

Title Terms: HIGH; ENERGY; HIGH; POWER; LITHIUM; STORAGE; BATTERY; AMORPHOUS; CATHODE; IMPROVE; RECHARGE; CYCLE; PERFORMANCE

Derwent Class: A85; L03; X16

International Patent Class (Main): H01M-004/48

International Patent Class (Additional): C01G-031/00; H01M-004/58; H01M-010/40

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-E06; L03-E03

Manual Codes (EPI/S-X): X16-B01X; X16-E01; X16-J

Plasdoc Codes (KS): 0013 0210 0218 0231 0239 0248 0947 1279 1588 1602 2682 2739

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 028 04- 040 041 046 047 050 062 064 087 147 198 200 336 60- 609 623 627 688 720

Derwent Registry Numbers: 1513-U; 1926-U

④ 公開特許公報(A) 平3-62464

⑤ Int. Cl.

H 01 M 10/40
4/02

識別記号

庁内整理番号

Z 8939-5H
C 8939-5H

④ 公開 平成3年(1991)3月18日

審査請求 未請求 請求項の数 16 (全8頁)

⑥ 発明の名称 高エネルギー及び高出力のリチウム蓄電池、及びその製造方法

⑦ 特 願 平2-97438

⑧ 出 願 平2(1990)4月12日

優先権主張 ⑨ 1989年4月12日 ⑩ イタリア(I T) ⑪ 47840A/89

⑫ 発 明 者 ギアンフランコ ビス イタリア国ローマ、ピア ジョルジョ スカリア ナンバ
トイア - 10

⑬ 出 願 人 コンジグリオ ナチオ イタリア国ローマ、ピアツツアーレ アルド モロ ナン
ナーレ デレ リチエ パー7
ルシエ

⑭ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外3名

明細書の序言(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

高エネルギー及び高出力のリチウム蓄電池、及
びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) リチウム製、又は1種もしくはそれ以上の
金属とのリチウム合金製の陰極と、1種又はそれ
以上の有機溶媒中にリチウム塩を含有する非水電
解液又はリチウム塩/高分子材料複合体より成
る固体電解質と、名目化学量論式 LiV_3O_8 に
相当するリチウム-バナジウム酸化物をベースと
する陽極とを包含する高エネルギー、高出力リチ
ウム蓄電池において、前記酸化物がその無定形形
態にあることを特徴とする前記蓄電池。

(2) 無定形酸化物が、水溶液中における約2/
3のモル比の $LiOH$ と V_2O_5 との反応により
得ることのできるものである請求項1記載の蓄電
池。

(3) 水溶液中における反応を室温において行う
請求項2記載の蓄電池。

(4) 陽極が黒鉛、アセチレンブラック及び炭素
のような導電添加剤をも含有する請求項1〜3の
それぞれの1項記載の蓄電池。

(5) 陽極がテフロン、ポリエチレン及びポリブ
ロピレンのような結合添加剤をも含有する請求項
1〜4のそれぞれの1項記載の蓄電池。

(6) リチウムと合金を形成する金属がアルミニ
ウム、カドミウム、スズ、鉛、ビスマス、クロム
及びマンガンより成る群から選択される請求項1
〜5のそれぞれ1項記載の蓄電池。

(7) リチウム塩が $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、
 $LiBF_4$ 及び $LiCF_3SO_3$ より成る群から
選択される請求項1〜6のそれぞれの1項記載の
蓄電池。

(8) 1種又はそれ以上の有機溶媒が：プロピレ
ンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメト
キシエタン、メチルホルムアト、テトラヒドロフ
ラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラ
ン及びそれらの混合物より成る群から選択される
請求項1〜7のそれぞれの1項記載の蓄電池。

(9) 固体電解質中分子材料のポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド及びそれらの混合物より成る群から選択される請求項1〜7のそれぞれの1項記載の蓄電池。

(10) 陽極の製造が下記、

a) 粉末 LiOH を水に溶解する工程；

b) V_2O_5 を漸次に、しかもかくはん下に約2/3の $\text{LiOH}/\text{V}_2\text{O}_5$ のモル比まで添加する工程；

c) 反応の開始から約24〜40時間後に、得られた沈殿を分離し、水で洗浄し、次いで該沈殿を水から分離する工程；

d) 前工程の生成物を乾燥して微細な LiV_2O_5 粉末を得る工程；

e) 前記粉末酸化物と陽極添加剤とを、前記材料が不溶性である溶媒中において前記材料を分散させ、次いで高速でかくはんし、次いで溶媒を蒸発し去ることにより混合する工程；

f) 前工程から得られた固体生成物を粉砕する工程；

温度において行う請求項10〜14のそれぞれの1項記載の方法。

(16) 上記に実質的に開示され、かつ説明された、請求項1〜15記載の高エネルギー、高出力のリチウム蓄電池及びその製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高エネルギーかつ高出力のリチウム蓄電池、ならびにその製造方法に関する。更に詳しくは本発明は既知の材料について改良された性質を示すような構造のリチウム-バナジウム酸化物を陽極材料として使用し、該陽極材料は特別に考案された手順により得られるものであるリチウム二次電池に関する。

リチウム陽極の再充電し得る蓄電池は数年間にわたって市販されている。モリ エネルギー (Moli Energy) 社 (カナダ) 製の、 Li/MoS_2 対をベースとする蓄電池が最初に開発されたものである。それらは数百回の充電/放電サイクルに耐えることができるけれど、それらの理論比エネルギー (0.8 Li^+ / 分子に対応して 233

i) 前記生成物をニッケル製グリッド上に圧縮する工程；

ii) 加熱により陽極タブレットを再乾燥する工程；

を包含する請求項1〜5記載のリチウム蓄電池の製造方法。

(11) 工程c)における生成物として得られた沈殿の分離を反応の開始から24時間後に行う請求項10記載の方法。

(12) 反応を室温において行う請求項11記載の方法。

(13) 乾燥工程d)を $100\sim 200^\circ\text{C}$ における炉中において行う請求項10〜12のそれぞれ1項記載の方法。

(14) 陽極添加剤が互に2/1の重量比におけるアセチレンブラックとチフロンとであり、それらを陽極混合物の20〜30%の重量割合を形成するような量において添加する請求項10〜13のそれぞれの1項記載の方法。

(15) 最終再乾燥を 100°C と 260°C との間の

Wh/kg) は多数の用途に対して十分ではない。

最近、他の方式、特に Li/NbSe_3 および Li/MnO_2 により作用する蓄電池の市販が伝えられている。しかしながら上述の方式の理論比エネルギー値は特に高くはない (第一の組に対して 436 Wh/kg 、第二の組に対して 415 Wh/kg)。

当業界に周知であるように、陽極として十分に作用するためには材料は高比容量及び高エネルギー密度を供給するようなものでなければならない。この高比容量及び高エネルギー密度の両方は根本的に重要な必須事項である。この性質、すなわち電解液として使用される有機溶液に対する良好な化学的及び電気化学的安定性、ならびに高電流水準、長期の循環運転、過充電及び過放電に耐える能力が同様に重要であることもまた知られている。更に前記材料はまた限られた費用のものであり、かつ非毒性であるべきである。

上記のような必須要件のすべてを考慮に入れて本発明者は特に将来有望の陽極材料、すなわち

タリイ国特許第1, 146, 066号明細書の主題である、結晶形態（単斜晶系）における式：

$\text{Li}_{1+x}\text{V}_2\text{O}_6$ で示されるリチウム-バナジウム酸化物を既に確認した。

リチウム-バナジウム酸化物をベースとする陽極の性能を改良する目的で、 Li^+ イオンの挿入（intercalation）をより容易にするために $\text{Li}_{1+x}\text{V}_2\text{O}_6$ の結晶構造を改質することについての可能性を、その後、研究した。結晶構造中における層間距離を増加させ得る手段を適用することにより良好な結果を得ることができるということがわかった。特に効果的な手段は Na^+ イオン（式 $\text{Li}_{1+x-y}\text{Na}_y\text{V}_2\text{O}_6$ を有する陽極材料）により化合物の Li^+ イオンの一部を置換すること、及び結晶格子中へ水の分子を挿入することである。上記のすべてはイタリー国特許第48218A/88明細書の主題事項である。

$\text{Li}_{1+x}\text{V}_2\text{O}_6$ と $\text{Li}_{1+x-y}\text{Na}_y\text{V}_2\text{O}_6$ との両方は適当な割合における V_2O_5 と Li_2CO_3 又は Li_2CO_3 及び Na_2CO_3

についての上述の陽極材料の性質のかんりの改良は、製造方法のある程度の複雑性によって効果が相殺されることが上記から明らかに認めることができる。

したがって本発明の目的は、上記に開示されたものと同等であり、蓄電池中におけるその性能に関して改良された性質を有し、しかも簡単かつ経済的な方法によって得ることもできる陽極材料を提供することにある。

以前の研究において、数ミクロンの程度の粒子を有する陽極材料が20～30μmの粒度を有する材料よりも確かに良好な性能を示すことが観察されたので、以前の材料と同一の化学式を有するけれど、なおより一層好ましい形態を有する化合物についての合成が考えられた。

このことはリチウム-バナジウム酸化物が結晶形態である代りに無定形形態である場合に達成することができ、上記のような無定形形態は特別に考案された方法によって得ることができ、その上該方法は高温融解によって行われる合成と比較し

との高温融解（少なくとも800℃）によって得られる。この融解物は一旦冷却されると非常に固い物質を生じ、これは次いで陽極材料を得るために破砕され、かつ粉砕される。上述の特許出願明細書による方法は、既に指摘したように陽極材料に対して最初の LiV_2O_6 の性質の改良された性質を与え、かつ該方法は上述の手順のほかに高圧下に行われる圧縮操作を包含する。この圧縮操作は通常に使用される粒径よりも非常に小さな粒径を有する粒子を形成させる。

上述の特許出願明細書の方法によれば、陽極混合物中に通常に使用される導電添加剤及び結合添加剤と十分に混合するために、非常に微細な粉末の形態における結晶酸化物を添加剤と共にメタノール中に懸濁させ、次いで高速かくはんに供する。次いでメタノールを蒸発除去し、得られた固体材料を乾燥条件下に粉砕する。粉末をニッケル製グリッド上に圧縮成形した後、好ましくは陽極を焼結に供する。

原特許明細書のリチウム-バナジウム酸化物に

た場合に極めて簡単である利点を有する。

当分野における技術文献が、不定形化合物の顯著な100分率を有する LiV_2O_6 の形態を製造することについての可能性を報告し、この可能性が本発明者によって検討されたことを注目すべきである。問題の方法は LiV_2O_6 を800～900℃とした後に LiV_2O_6 融解物を急激に冷却することにある。それによって得られた既に部分的に結晶状態にある材料は、受け入れ得る電気化学的性能を確保するために微粉砕された場合にその無定形特性の大部分を失う。高温合成、ならびに急冷技術（通常にはローラーの使用を包含する）及び微粉砕された生成物を得ることのできる方法、に対する必要性は全体的方法を全く複雑にする。その上、上記に既に記載したように最終生成物は、この場合もまた大部分は結晶性である。以上の見地から、前記方法は本発明において開示される方法に対して好ましくない。

本発明にしたがい、適当な割合における水酸化リチウム、 LiOH と五酸化バナジウム、 V_2O_5

との間の反応により溶液中における合成により LiV_3O_8 をその無定形形態において製造することが提案される。室温においても行うことのできる該反応は非常に微細な LiV_3O_8 粒子の沈殿を生じ、この沈殿はエックス線検査に対して完全に無定形を示す。

化合物が実際に LiV_3O_8 であることを確認するために該化合物を 350°C まで加熱した。その温度において該化合物は結晶となり、したがってその構造を、高温において合成した LiV_3O_8 の構造と比較することができる。該2種の化合物はエックス線分析に対し同一であることが示された。

したがって本発明は、リチウム陰極又は1種もしくはそれ以上の金属とのリチウム合金の陰極と、1種もしくはそれ以上の有機溶媒中においてリチウム塩を含有する非水電解液又はリチウム塩/高分子物質複合体制の固体電解質と、名目化学量論式 (nominal stoichiometric formula) LiV_3O_8 で示され、酸化物がその無定形形態

にあることにより、上げられるリチウム-バナジウム酸化物をベースとする陽極とを包含する高エネルギー、高出力リチウム蓄電池を特に提供する。

上記に記述したように無定形酸化物は、水溶液中において行われる下記の反応：

$$2\text{LiOH} + 3\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{LiV}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$$
から得ることができ、この場合2種の反応物は2/3の $\text{LiOH}/\text{V}_2\text{O}_5$ のモル比において使用されるべきである。

このような反応はかくはんしながら室温において、又は所望により温度に加熱することにより行われる。

周知のように、陽極は黒鉛、アセチレンブラック及び炭素のような導電添加剤、ならびにテフロン、ポリエチレン及びポリプロピレンのような結合添加剤を含有する。

本発明の無定形酸化物粒子の極端な微細性の故に、上記の先行特許出願明細書に既に開示されている湿式混合技術を採用することが有利である場

合がある。これについては下記に詳細に説明する。

リチウムと合金を形成する金属はアルミニウム、カドミウム、スズ、ビスマス、クロム、マンガ及び鉛から選択することができ、一方において電解液中又は固体電解液中におけるリチウム塩は LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 又は LiCF_3SO_3 であることができる。

本発明の蓄電池に使用されるべき有機溶媒は好ましくはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン、メチルホルムアト、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、スルホラン及びそれらの混合物である。

ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド及びそれらの混合物は固体電解質に対する高分子材料として好ましい。

本発明によって更に提供される製造方法は最初の工程として、全混合物をかくはん下に保ちながら、予め定めた量の粉末 LiOH を水中に溶解させる操作と V_2O_5 を約2/3の $\text{LiOH}/\text{V}_2\text{O}_5$ のモル比に到達するまで漸次添加する操

作とを包含する。該操作は室温において行われ、あるいはより速い反応が所望される場合には比較的高い温度において行われる。

五酸化バナジウムの添加を、予め定めたモル比までに完了することが重要である。なぜなら反応は、正確なモル比に到達した場合に消失する中間生成物 ($\text{Li}_3\text{VO}_4 \rightarrow \text{LiVO}_3 \rightarrow \text{LiV}_3\text{O}_8$) の形成を経て進展するからである。

反応混合物をかくはん下に24時間と40時間との間の時間、好ましくは約24時間にわたって保った後、 LiV_3O_8 を非常に微細な沈殿の形態で分離することができる。本発明方法によれば、生成物は水で1回又は2回洗浄することが好ましく、緩慢な沈降速度の故に遠心分離により沈殿を分離することが便利である。

次いで生成物を炉中において $100\sim 200^\circ\text{C}$ において乾燥し、それにより無定形 LiV_3O_8 の微粉末が得られる。

次いで本発明方法にしたがい、下記の湿式混合技術を使用することにより、 LiV_3O_8 と導電

添加剤及び結合添加剤（特に2/1の相互重量比、及び全陽極混合物の20～30%の重量割合量を形成するような量におけるアセチレンブラック及びテフロン）とを混合する。該複式混合技術においては、成分をそれらが不溶性である液体中、好ましくはメタノール中に分散し、次いでそれらを高速かくはんにより混合し、その後ろ液を蒸発させて除去する。陽極成分の非常に均質な混合物から成る得られた固体を粉砕する。

次いで該得られた粉末をニッケル製グリッド上に圧縮することにより圧縮成形する。陽極タブレットの最終再乾燥処理を好ましくは100～260℃で、更に好ましくは約200℃において行うことが特に有利であることもわかった。

そのようにして得られ、リチウム陰極と非水電解液とを有する電池に挿入された陽極は、単一放電操作及び延長されたサイクリング（循環）の両方において結晶材料の陽極よりも明らかに良好な性能を示した。

上述の好ましい解釈と理論的基準におけるそれ

らの説明とにしたがって製造された蓄電池について行った若干の実験の結果を図面の図表に示す。

下記の実施例に関連する、本発明による蓄電池はNi上に支持されたリチウム陰極と、プロピレンカーボネート-ジメトキシエタン中における $LiClO_4$ より成る電解溶液と、上記に開示した方法の好ましい解釈(interpretation)にしたがって得られ、2/1の相対比及び30重量%の全量におけるアセチレンブラック/テフロンを添加した無定形 LiV_3O_8 をベースとする陽極とを有する。

このような電池の性能を、結晶 LiV_3O_8 をベースとする陽極を有する類似の電池の性能と比較する。

第1図の曲線（Aは結晶酸化物に対し、Bは無定形酸化物に対する）から無定形材料により、より高い電池容量が得られることが観察できる。確かに無定形材料の場合、放電の間（ Li^+ イオンが挿入される）における $Li_{1+x}V_3O_8$ 中のxの値は約4.3の最大値に達することができるのに対し、結晶酸化物に対しては最大値が3よりもわ

ずかに低い。このことは無定形酸化物が、その単位格子(unit cell)において、より大量の Li^+ イオンを挿入できることを意味する。実際に無定形化合物において、長距離(long-range)結晶配列(crystallographic order)は欠乏しており、一方において短距離(short-range)配列(order)は残存している。

長距離配列の不存在的故に高度のたわみ性を賦与された無定形化合物において、単位格子は Li^+ イオンの挿入の際に修正(modify)されることができる。この可塑性は単位格子の内側に前記 Li^+ イオンが存在することのできる部位(site)を更に生じさせる。占有されることのできる部位の数は結晶性化合物における最大値約6から無定形化合物における最大値約9までの範囲にわたる。両方とも無定形材料に対して第1図から得ることのできるX値4.3及び平均電圧2.58Vと共に、それぞれ400Ah/kg及び1.032Wh/kgの比容量及び比エネルギー値を得ることができる。もしも挿入されたリチウムの量もまた

(4.3Li/分子)であるとなされれば Li/LiV_3O_8 対に対して935Wh/kgの値が得られる。このような比エネルギーは記述の材料 MoS_2 、 $NbSe_3$ 及び MnO_2 の比エネルギーよりも高く、また TiS_2 、 V_6O_{11} 、 Li_2CoO_2 及び V_2O_5 のような、その他の公知陽極の比エネルギーよりも高い。無定形化合物における Li^+ の挿入は大体において可逆性であること、すなわち放電中に挿入された殆んどすべてのリチウムは電池の充電中に抜き出されることができることが観察される。

無定形材料の微細構造に関する上記の考慮事項に対して粒子の極端な微細性によって特徴づけられるマクロ構造に関しても考慮されるべきである。電子顕微鏡分析により粒径1ミクロン又はそれ以下の軟質粒子の存在が示される。このことは陽極混合物の形成中に容易に破壊される非凝集性クラスターを形成する傾向を示す。粒子の微細性は特に、厳しい条件下の充電/放電における陽極自体の良好な性能に対して全く重要である。

更に詳しくは下記●点を得ることができる：

・挿入／抽出（disintercalation）サイクル後に大きな粒子の破壊が起らず、そのため接触ロス（contact loss）が生じない。

・活性材料と導電添加剤との間に、より良好な接触が得られ、そのため非常に高い電流を適用することが可能である；

・電解液が陽極の最厚層に到達することができ、そのため分極現象を減少させる。

上記のような利点は放電操作中、及び高電流値におけるサイクリングの両方において明らかである。例えば第2図において、第10回目の放電サイクルにおける1.5C（Cは電池の容量である）の放電条件下に結晶酸化物を使用する蓄電池（曲線A）及び本発明の蓄電池（曲線B）に対して電圧対容量曲線を比較した。1.5Cの放電条件は3.2mA/cm²の電流に相当し、これに対し充電電流は2.1mA/cm²であった。無定形酸化物を使用する蓄電池はより高い電圧において、より高い容量を供給することができる（1.7ボルトま

において曲線A、B及びCは対応する電池に関する。

第3図において観察することができるように、本発明の蓄電池は結晶性化合物に対してより大きい数のサイクルに耐え、かつより高い容量を有する。更に200℃において再乾燥された陽極は100℃において再乾燥された陽極よりも、より良好な挙動を示すことを認めることができる。このような挙動は恐らくは、水溶液における合成中に酸化物に混入された水分のより一層完全な除去によると思われる。なお100℃における通常の熱処理によっても結晶酸化物をベースとする陽極よりも著しく良好な性能を有する陽極が得られる。

実施例2

前記実施例1にしたがって製造した2個の電池を高条件下（放電に対して1.5Cから4Cまで、一方充電は常にCにおけるものであった）にサイクリングに供した。該2個の電池の1個は無定形材料をベースとする陽極を有し、200℃において再乾燥したものであり、他の1個は結晶性材料を含有するものであった。第4図は全条件下にお

で、0.146Ah●に対して0.207Ah/g）。

そのほか、サイクリングがその全範囲において考慮されるならば、下記実施例において認めることができるように無定形材料がすぐれているということもまた明らかである。

実施例1

陰極としてのLi₂ジスクと、プロピレンカーボネート-ジメトキシエタン中のLiClO₄より成る電解液と、無定形LiV₃O₈及びアセチレンブラック/テフロン（70/30）の混合物を10トン/cm²のもとに圧縮することにより得られた陽極とを包含するボタン型の2個の電池（B及びC）を放電に対して1.5C、充電に対して1Cにおけるサイクルに供した。該2個の電池は陽極が供せられた最終熱処理の温度に対してのみ互に異なり、この温度は電池Bに対しては100℃であり電池Cに対しては200℃であった。結晶性材料をベースとした陽極を有する同様な電池（A）もまた並行して試験した。第3図に

いて無定形材料（曲線B）が結晶性化合物（曲線A）よりも著しく優れた比容量を生じさせることを明らかに示す。

本発明を特にその若干の好ましい実施態様に関して開示したけれど本発明の真の要旨及び範囲を逸脱することなく改変し、変更することができることを理解すべきである。

1. 図面の簡単な説明

第1図は放電中において微細構造中に挿入されるリチウムイオンの量の関数としての電池の開路電圧を示す。

第2図は放電中における電圧比容量曲線を示す。

第3図は増大された数の充電及び放電サイクルにおける比容量の挙動を示す。

第4図は放電条件の関数としての比容量を示す。

代理人 浅 村 皓

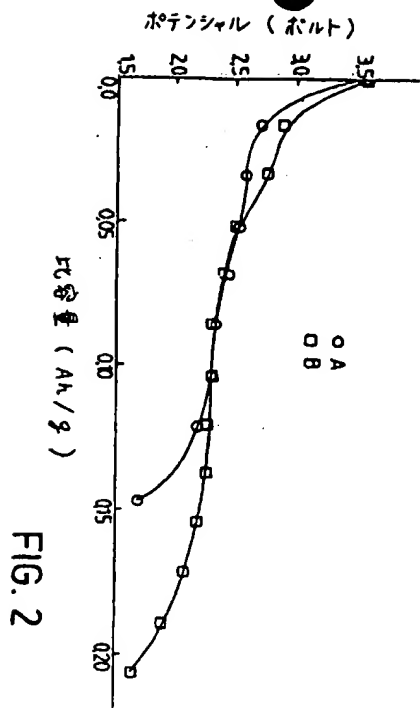
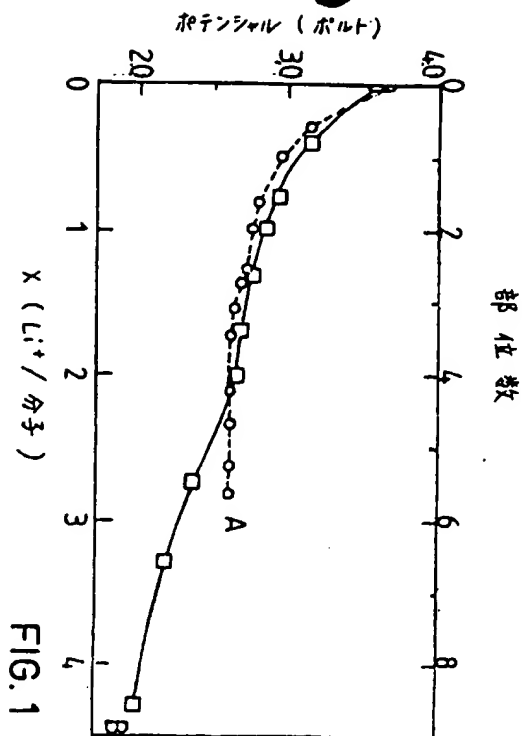
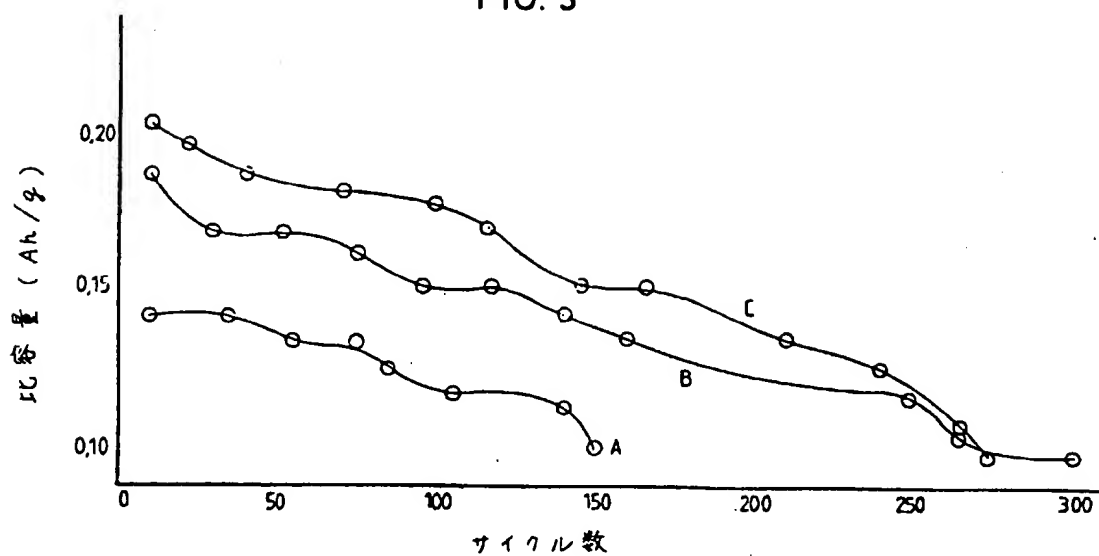


FIG. 3



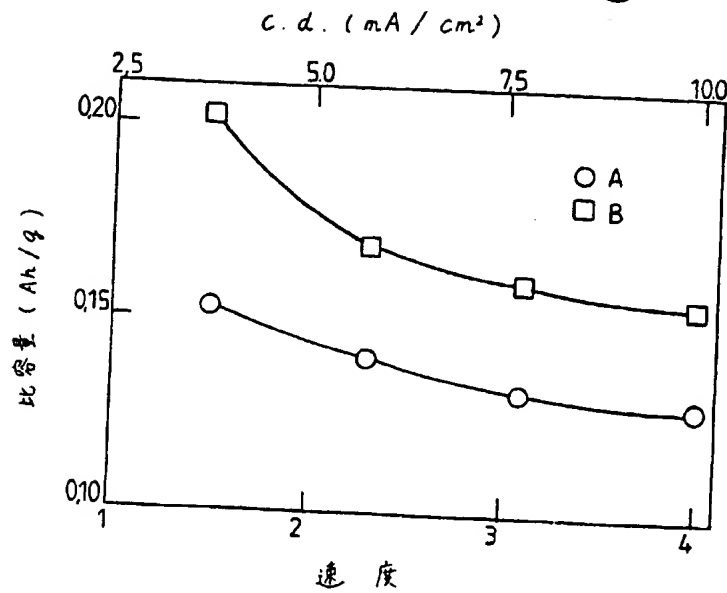


FIG. 4

手続補正書 (方式)

特許庁長官様

平成 2 年 8 月 7 日

1. 事件の略号

平成 02 年 特許願第 007438 号

2. 発明の名称

高エネルギー及び高出力のリチウム電池、及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係
氏名 (名称) 特許出願人

コンツグリオ ナショナル・デ・リチウム

4. 代理人

住所 〒100 東京都千代田区千代田二丁目2番1号

新大寺町ビルディング 331

電話 (211) 3651 (代 表)

氏名 (444) 青木士 (通 信)

5. 補正命令の口付

平成 2 年 7 月 31 日

6. 補正により増加する請求項の数

7. 補正の対象

明細書



8. 補正の内容 別紙のとおり

願書に最初に添付した明細書の謄本 (内容に変更なし)

り 大 監 印